

PACS numbers: 61.20.-p, 61.46.Bc, 62.25.Fg, 63.22.Kn, 78.30.-j, 78.40.-q, 81.07.Pr

Нанорозмірні молекулярні кластери в рідких спиртах

В. Погорелов, І. Дорошенко, О. Євглевський, В. Балявічус

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
просп. Акад. Глушкова, 2,
03022 Київ, Україна*

Роботу присвячено визначенню структурних особливостей рідких метилового та етилового спиртів. Були виконані квантово-хімічні розрахунки нанорозмірних молекулярних кластерів, що утворюють структуру цих спиртів в рідкому стані, розраховано їхню оптимальну просторову геометрію, енергію утворення нанокластерів та електричні параметри. Виявлено динамічну стабільність структури рідких спиртів в досліджуваному температурному діапазоні. Виконано кореляційну аналізу метилового та етилового спиртів, обчислено часи коливної релаксації. З'ясовано, що розширення коливних смуг у спектрах метанолу та етанолу пояснюється процесом дисоціації водневих зв'язків.

The work is devoted to the determination of the structure peculiarities of methyl and ethyl alcohols. Quantum-chemical calculations of the nanoscale molecular clusters forming the structure of liquid alcohols are made. Their optimal spatial geometry, formation energy and electrical parameters are calculated. The dynamical stability of the structure of liquid alcohols within the investigated temperature range is revealed. The correlation analysis of methyl and ethyl alcohol is made. The time of vibrational relaxation is calculated. As found, the process of hydrogen bond dissociation can explain the broadening of the vibrational bands in the spectra of alcohols.

Работа посвящена определению структурных особенностей жидких метилового и этилового спиртов. Были выполнены квантово-химические расчеты наноразмерных молекулярных кластеров, которые образуют структуру этих спиртов в жидком состоянии, рассчитана их оптимальная пространственная геометрия, энергия образования нанокластеров и электрические параметры. Выявлена динамическая стабильность структуры жидких спиртов в исследуемом температурном диапазоне. Выполнен корреляционный анализ метилового и этилового спиртов, вычислены времена колебательной релаксации. Выяснено, что расширение колебательных полос в спектрах метанола и этанола объясняется процессом диссоциации водородных связей.

Ключові слова: рідкі спирти, метанол, етанол, нанокластери, комбінаційне розсіяння.

(Отримано 21 листопада 2007 р.)

1. ВСТУП

Дослідженням особливостей молекулярної структури та молекулярної релаксації в рідинах з міжмолекулярними водневими зв'язками останнім часом приділяється дуже велика увага. У періодичних наукових виданнях з'являються результати робіт, присвячених моделюванню кластерної структури рідкого метанолу [1, 2], аналізу спектрів інфрачервоного поглинання відібраних за розмірами нанокластерів води та метилового спирту [3], швидкій інфрачервоній спектроскопії розчинів метанолу та етанолу в інертному CCl_4 [4, 5]. Підсумовуючи ці роботи, відмітимо, що коливальні спектри рідкого метанолу відрізняються від коливальних спектрів газової фази цієї речовини відсутністю коливальної смуги з частотою 3670 см^{-1} , яка відповідає коливанням вільного гідроксилу. Цей факт свідчить про участь гідроксильної групи метанолу у формуванні певної надмолекулярної структури. У зв'язку з цим виникає питання про властивості таких структур, зокрема, про енергії міжмолекулярних водневих зв'язків, про параметри та геометрію відповідних молекулярних асоціатів. Щоб відповісти на ці запитання, були виконані модельні дослідження молекулярних нанокластерів, утворених за допомогою водневих зв'язків. В роботі У. Бака та Ф. Гуйскена [3] для цього використовувався потенціал Уітлі, а в наших розрахунках [6] — наближення Гартрі–Фока. Порівняльна характеристика цих результатів наведена в табл. 1.

Порівняння даних з табл. 1 показує, що різні методи модельних розрахунків дозволяють отримувати результати, що прийнятно корелюють між собою. Таким чином, можна зробити висновок про те, що наші модельні розрахунки є достатньо надійними.

Один з головних висновків, зроблених нами у роботі [6], який було отримано в результаті порівняння наших експериментальних даних зі спектрами інфрачервоного вбирання метанолу з роботи Ф.

ТАБЛИЦЯ 1. Результати модельних розрахунків енергій утворення різних за розміром нанокластерів метанолу.

Форма кластера	Енергія на один водневий зв'язок [3], ккал/моль	Енергія на один водневий зв'язок [6], ккал/моль	Дипольний момент, Д
димер	3,2	2,4	2,91
тример	5,3	4,9	0,90
тетрамер	7,9	6,7	0,003

Гуйскена та М. Слеммера [2], є те, що структура рідкого метанолу утворена переважно циклічними тримерами та тетрамерами. Але ці кластери мають дуже малий час життя. Дослідження, зроблені за допомогою швидкої інфрачервоної спектроскопії, показали, що міжмолекулярні водневі зв'язки в рідинах дисоціюють з характеристичними часами 400–800 фемтосекунд та редисоціюють (відновлюються) з характеристичними часами 10–20 пікосекунд [5]. Таким чином, молекулярні кластери у спиртах існують протягом часу, набагато меншого, ніж час їх переформування.

Мета нашого дослідження полягала у вивченні процесів, які зумовлені або на які безпосередньо впливають процеси утворення водневого зв'язку. Розуміння цих процесів дозволяє будувати та обґрунтовувати моделі структури та динаміки в рідких спиртах, а також процеси їх зміни у часі. Таким чином, наша робота складається з двох наступних частин.

1. Комп'ютерне моделювання структури досліджуваних рідин шляхом оптимізації геометрії асоціатів (нанокластерів) та розрахунку енергій утворення водневих зв'язків у них, а також у оцінці зміни енергії із збільшенням кількості молекул у нанокластері. Було поставлено за мету визначити найбільш ймовірні, тобто найбільш стійкі структурні елементи з різною кількістю молекул в них і на основі цього з'ясувати загальну структуру рідини.

2. Аналіз експериментально отриманих даних (спектрів комбінаційного розсіяння світла), розрахунок по цим спектрам функцій коливальної релаксації та визначення характеристичного часу відповідних релаксаційних процесів.

2. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

Завдяки розвитку обчислювальної техніки та методів розрахунків в останні роки з'явилися потужні програми для розрахунків молекул і молекулярних кластерів. Це вивело фізику молекул на принципово новий рівень. Зараз можна обчислювати як структуру досліджуваних об'єктів, так і коливальні та електронні спектри. Для виконання необхідних квантово-хімічних розрахунків ми скористалися програмним пакетом Gaussian 03, ліцензійна версія якого була нещодавно придбана Київським національним університетом імені Тараса Шевченка, завдяки чому і з'явилася можливість виконувати подібні дослідження.

Методами чисельного моделювання розраховувалась енергія утворення, оптимальна геометрія (або рівноважна просторова будова) і значення дипольного моменту мономерної молекули та асоціатів з двох, трьох і т.д. до шести молекул метанолу та етанолу. Після оптимізації кластерів в гармонічному наближенні проводились розрахунки частот та інтенсивностей відповідних смуг в спектрах комбіна-

ційного розсіяння та інфрачервоного поглинання. Для розрахунків застосовувався метод теорії функціоналу густини (прийнята англійська абревіатура — DFT (density functional theory)) в наближеннях біекспонентного атомового базису 6-31G(*d,p*) [7–9], гібридного обмінного трипараметричного функціоналу Беке [10–12] та обмінно-кореляційного функціоналу Лі, Янга, Парра (B3LYP) [13].

В комп'ютерних розрахунках кластерів асоційованих рідин слід брати до уваги як внутрішньомолекулярні взаємодії, які визначають геометрію окремої молекули (довжини зав'язків та кути між ними), так і міжмолекулярні взаємодії (які у даному випадку зумовлені утворенням водневих зв'язків). Крім того, для отримання коректних значень енергії водневого зв'язку потрібно обчислювати просторовий розподіл електронної густини, оскільки зміни в електронній густині безпосередньо визначають процеси молекулярної асоціації в рідинах. Саме використання методу теорії функціоналу густини з вибором потенціалу взаємодії в наближенні B3LYP в базисі 6-31G(*d,p*) дозволяє найбільш повно врахувати всі вищезгадані аспекти взаємодії в асоційованих рідинах.

Теорія функціоналу густини [14] базується на тому факті, що енергія електронів в основних станах повністю визначається електронною густиною *p*. Іншими словами, існує точна відповідність між електронною густиною та енергією системи. Модель DFT, яку називають B3LYP, поєднує у собі точний Гартрі–Фоків розрахунок обмінної взаємодії з обмінним термом, що отримується в рамках базису DFT з додаванням кореляційного функціоналу 6-31G⁺⁽¹⁾⁺⁽²⁾(*d,p*). Для опису орбіталей остову використовується 6 примітивних Гавсових функцій, 3 і 1 функції для валентних *s* та *p* орбіталей, а також набір з 6-ти *d*-функцій (1). 6 *d*-функцій більш зручні для розрахунків інтегралів та еквівалентних 5*s* і *d* орбіталей. Також додані *p*-орбіталі для усіх атомів водню (2), які виконують ту саму функцію для валентних *s*-орбіталей водню, що і *d*-орбіталі.

3. РЕЗУЛЬТАТИ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ

За допомогою програмного пакету Gaussian 03 було розраховано оптимальну геометрію нанокластерів метанолу. Загальний вигляд просторової будови молекули метанолу та його асоціатів від димеру до тетрамеру подано на рис. 1 та 2. Не позначені на рисунках кульки відображають атоми водню.

Порівняння результатів розрахунків енергій водневих зв'язків, наведених у табл. 1 та табл. 2, показує, що різні методи розрахунку дають ненабагато відмінні чисельні результати. Цю різницю можна пояснити, врахувавши, що дані з табл. 2 були одержані за допомогою уточненого базису 6-31G(*d,p*). Важливо, що незалежно від методу розрахунку, головний результат залишається тим самим: ене-

ргія, що припадає на один водневий зв'язок, зростає із збільшенням кількості молекул в кластері. Збільшення енергії зв'язку уповільнюється із зростанням кількості молекул в кластері. Цей факт свідчить про зменшення здатності до формування кластерів, що складаються з великої кількості молекул.

З одержаних даних можна зробити наступні висновки.

1. Розраховане значення енергії водневого зв'язку відповідає відомим літературним даним. Це означає, що наші розрахунки коректні. Значення енергії водневого зв'язку для метанолу і етанолу в кластерах одного розміру корелюють між собою. Цей факт свідчить, що молекулярна структура цих рідин повністю визначається водневими зв'язками в них і не залежить від структури остову молекули.



Рис. 1. Розрахована форма молекули метанолу (а) та його димеру (б).

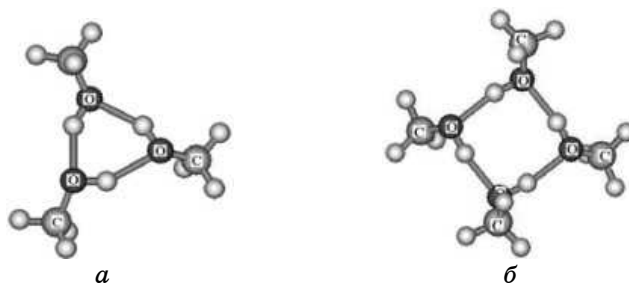


Рис. 2. Розрахована форма тримеру (а) та тетрамеру (б) молекул метанолу.

ТАБЛИЦЯ 2. Значення енергій та дипольних моментів для різних за розміром кластерів метилового та етилового спиртів.

Кількість молекул у кластері	Енергія, що припадає на одну молекулу, ккал/моль		Дипольний момент, Д	
	метанол	етанол	метанол	етанол
1	0	0	1,7	1,5
2	3,7	3,7	1,8	3,1
3	7,8	7,9	1,04	0,98
4	9,5	9,9	0,01	0,2
5	10,1	9,9	0,8	0,9
6	10,1	10,1	2,6	2,9

ТАБЛИЦЯ 3. Міжатомні відстані в кластерах метанолу та етанолу.

	R(C–O)		R(O–H)		R(O...H)	
	метанол	етанол	метанол	етанол	метанол	етанол
мономер	1,43 Å	1,43 Å	0,97 Å	0,97 Å	—	—
димер	1,43 Å	1,43 Å	0,97 Å	0,97 Å	1,88 Å	1,89 Å
тример	1,43 Å	1,43 Å	0,98 Å	0,98 Å	1,89 Å	1,85 Å
тетрамер	1,43 Å	1,43 Å	0,99 Å	0,99 Å	1,75 Å	1,72 Å

2. Формування кластерів в рідких спиртах — це процес мінімізації енергії системи або стабілізації молекулярної структури в цих рідинах.

3. Просторова геометрія кластеру зумовлює розташування водневих зв'язків (тобто розташування атомів кисню та зв'язаних з ними атомів водню) в одній площині. В результаті дипольний момент стає мінімальним і зменшується із збільшенням розміру кластера. Таке просторове положення обумовлене електродипольною взаємодією, тому додавання векторів дипольних моментів молекул, які лежать в одній площині, призводить до мінімізації дипольного моменту кластера.

У таблиці 3 представлені дані про геометричні параметри кластерів метанолу та етанолу. Розрахунки показали, що довжини внутрішньо-молекулярних O–H зв'язків фактично не залежать від кількості молекул в кластері. В той же час довжина міжмолекулярних O...H зв'язків зменшується із збільшенням розмірів кластеру. Це корелює зі зміцненням H-зв'язку при збільшенні кількості молекул, що утворюють нанокластер.

4. ЕКСПЕРИМЕНТ

За допомогою спектрально-обчислювального комплексу на базі подвійного монохроматора ДФС-24 було зареєстровано спектр комбінаційного розсіяння рідкого метанолу при кімнатній температурі в частотному діапазоні від 900 см^{-1} до 3700 см^{-1} . Його частину (в області $2700\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) показано на рис. 3. На рисунку 4 наведено спектри етанолу, зняті за допомогою цієї ж установки.

Також були зареєстровані спектри комбінаційного розсіяння метилового й етилового спиртів за різних температур — від температури топлення до температури кипіння. Одним з найголовніших результатів дослідження температурної залежності спектрів цих спиртів виявилось те, що ширини смуг комбінаційного розсіяння в дослідженому температурному інтервалі не змінюються. Чисельні дані про ширини смуг комбінаційного розсіяння в етанолі наведено в табл. 4. Для метанолу було одержано аналогічні результати. Цей факт свідчить

про стабільність структури метанолу та етанолу в конденсованій фазі.

Сам факт незалежності ширини коливальних смуг від температури потребує обговорення, адже відомо, що макроскопічні властивості метанолу, для визначеності візьмемо, наприклад, діелектричну про-

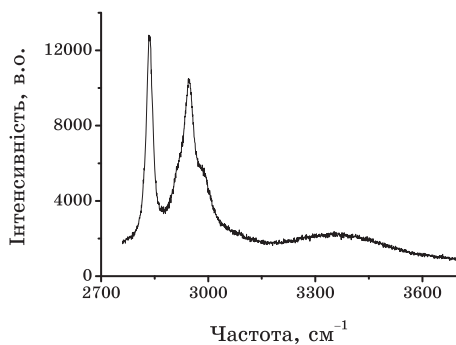


Рис. 3. Спектр комбінаційного розсіяння метанолу в області 2700–3700 см^{-1} .

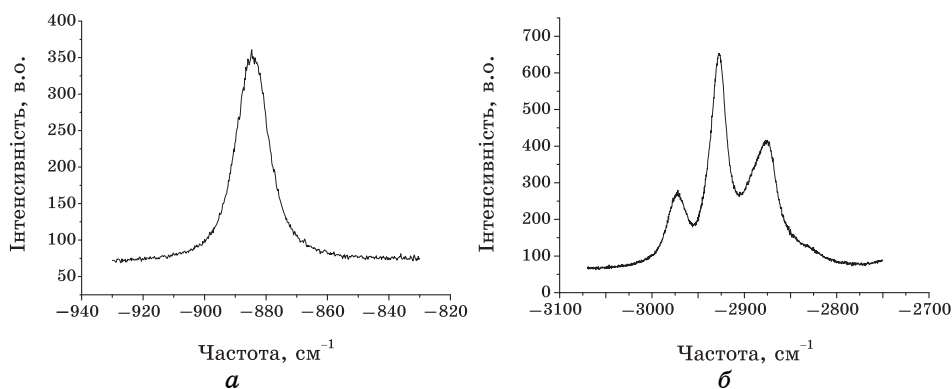


Рис. 4. Спектри комбінаційного розсіяння етанолу в частотних інтервалах 820–940 см^{-1} (а) та 2700–3100 см^{-1} (б).

ТАБЛИЦЯ 4. Ширини зареєстрованих смуг у спектрі комбінаційного розсіяння етанолу.

Частота, см^{-1} Т, К	882	2880	2895	2930	2974
146	20	35	17	29	23
193	22	33	18	30	22
213	23	28	16	31	22
263	21	32	19	30	21
300	20	34	17	27	21

никливість, помітно змінюються з температурою [15, 16]. Іншими словами, за спектральним експериментом структура спирту залишається незмінною при різних температурах, а згідно з результатами вимірювання діелектричної проникливості структура змінюється. Насправді ж висновок про постійність структури рідких спиртів ніяким чином не суперечить загальноприйнятим уявленням про залежність термодинамічних властивостей рідин (а, отже, і їх структури) від температури. В даній роботі мова йде про «миттєву» К-структуру (коливально-усереднену структуру), а фізичні властивості речовини визначаються її Д-структурою (дифузійно-усередненою структурою).

5. КОРЕЛЯЦІЙНА АНАЛІЗА

Проведені експериментальні дослідження дозволяють розрахувати кореляційні функції коливальної релаксації в рідких спиртах, тобто отримати дані про характерні часи релаксації відповідних коливань. Виявилось, що для всіх коливальних смуг час коливальної релаксації складає приблизно 300–400 фс. Однаковість часу релаксації для різних смуг говорить про однаковий механізм їх розширення. Більше того, отримані нами значення корелюють з часом дисоціації водневого зв'язку [5], виміряним методом ультрашвидкої інфрачервоної спектроскопії. Отже, розширення коливальних смуг в спектрі рідкого спирту можна пояснити скінченням часу життя водневих зв'язків, завдяки яким утворюються нанокластери. Характерний час життя кластерної структури рідких спиртів визначається часом дисоціації водневого зв'язку.

У роботі [17] було показано, що в широкому температурному діапазоні кількість водневих зв'язків, що приходить на одну молекулу, залишається постійною. Цей факт говорить про стабільність структури метанолу в конденсованій фазі. В той же час, з роботи [5] відомий характерний час дисоціації водневого зв'язку, який має порядок сотень фемтосекунд. Звідси можна зробити висновок про те, що кластерна структура метанолу (а також і етанолу) має динамічну, а не статичну стабільність в конденсованій фазі. Ми вважаємо, що при такій структурі процес дисоціації водневого зв'язку визначає ширину коливальних смуг в системах з водневим зв'язком. Підтвердженням цієї гіпотези є зареєстрована експериментально незмінність ширин коливальних смуг в спектрах комбінаційного розсіювання чистого рідкого метанолу та етанолу в усьому діапазоні існування конденсованої фази. Отже, структура рідких спиртів — це одна й та сама нанокластерна сітка, але водневі зв'язки у ній час від часу розриваються і утворюються знову. Тобто, кластерна структура рідких спиртів зберігається в усьому температурному діапазоні існування конденсованої фази, причому її стабільність має не статичний, а динамічний характер.

6. ВИСНОВКИ

Коливальні частоти метилового та етилового спиртів в рідині і в газі суттєво відрізняються між собою, що особливо помітно при порівнянні частот, пов'язаних з групою ОН. Ця різниця пов'язана з тим, що в рідкому стані між молекулами спиртів утворюються водневі зв'язки, в результаті чого молекули можуть утворювати димери, тримери та інші кластери більш високого порядку.

Розраховане значення енергії водневого зв'язку в спиртах відповідає відомим літературним даним. Це підтверджує коректність наших розрахунків. Значення енергії водневого зв'язку для метанолу та етанолу в кластерах одного розміру корелюють між собою. Цей факт свідчить, що молекулярна структура цих рідин повністю визначається водневими зв'язками в них і не залежить від структури остову молекули.

Після проведених температурних досліджень з'ясувалось, що в усьому діапазоні існування рідкої фази ширини смуг у спектрах комбінаційного розсіювання метанолу та етанолу не змінюються, що свідчить про динамічну стабільність К-структури цих спиртів в конденсованій фазі, а близькість ширин смуг, що відповідають різним коливанням, вказує на спільний механізм формування їх контурів.

Розфазування внутрішньомолекулярних коливань в рідких спиртах (про яке свідчить розширення відповідних коливальних смуг) зумовлене процесом дисоціації міжмолекулярних водневих зв'язків.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J.-W. Handgraaf, T. S. van Erp, and E. J. Meijer, *Chem. Phys. Lett.*, **367**: 617 (2003).
2. F. Huisken and M. Slemmer, *J. Chem. Phys.*, **98**: 7680 (1998).
3. U. Buck and F. Huisken, *Chem. Rev.*, **100**, No. 11: 3863 (2000).
4. R. Laenen, G. M. Gale, and N. Lascoux, *J. Phys. Chem. A*, **103**, No. 50: 10708 (1999).
5. K. J. Gaffney, P. H. Davis, I. R. Piletic, N. E. Levinger, and M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. A*, **106**, No. 50: 12012 (2002).
6. I. Doroshenko, O. Lizengevych, V. Pogorelov, and L. Savransky, *Ukr. J. Phys.*, **49**: 540 (2004).
7. W. J. Herhe, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **56**, No. 5: 2257 (1972).
8. J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, and L. Radom, *J. Chem. Phys.*, **107**, No. 13: 5016 (1997).
9. V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus, *J. Chem. Phys.*, **109**, No. 4: 1223 (1998).
10. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, No. 7: 5648 (1993).
11. A. D. Becke, *J. Phys. Chem.*, **88**, No. 2: 1053 (1988).
12. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **88**, No. 4: 2547 (1988).
13. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, No. 2: 785 (1988).
14. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**: 864 (1964).

15. Н. Ф. Степанов, *Квантовая механика и квантовая химия* (Москва: Мир: 2001).
16. J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids: the Self-Consistent Field for Molecules and Solids* (New York: McGraw-Hill: 1974).
17. T. Kabeya, Y. Tamai, and H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, **102**, No. 5: 899 (1998).